

# マイクロ波プラズマ微量元素質量分析装置

## Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometer for Trace element Analysis

半導体デバイスの高密度化・高集積化に伴い、ウェーハ表面に付着した極微量の金属不純物が動作不良などを起こすようになってきた<sup>1),2)</sup>。このため、これら不純物の量を $10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>以下に管理することが不可欠になってきている<sup>1)</sup>。これに伴い、これら不純物を直接高感度(pg/ml)で分析評価できる技術が必要になってきた。

この要求にこたえて、世界初のマイクロ波プラズマをイオン源とするMIP-MS(マイクロ波プラズマ質量分析装置)を開発した。N<sub>2</sub>ガスのプラズマを用いたことにより、従来のArプラズマを用いたICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)に比べ、妨害イオンが大幅に減少し、極微量の多元素を同時に定量分析することができるようになった。

大石公之助\* *Kōnosuke Ōishi*  
 岡本幸雄\*\* *Yukio Okamoto*  
 古賀正太佳\* *Masataka Koga*  
 山本秀雄\* *Hideo Yamamoto*

### 1 はじめに

半導体工業でのデバイスの高機能化、高密度化の発展は目覚ましいものがある。この発展を支える製造プロセスの清浄化技術とともに、微量不純物の評価技術の向上が必要となってきた。特にウェーハ表面に付着した金属元素不純物は、 $10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>以下に制御することが必要であると言われている。

これまで、原子吸光法やイオンクロマト法などが用いられてきたが、感度が低く、長い分析時間を要するなどの問題があった。最近、高感度で多元素の同時分析ができるという特長を持った、Arガスを用いる高周波(通常27 MHz)ICP(誘導結合プラズマ)をイオン源とするICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)が製品化された。

このICP-MSでは、プラズマの生成ガスとしてArを用いるため、表1に示すようにArに起因した<sup>39</sup>Ar<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>および<sup>80</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>はじめ、<sup>52</sup>ArC<sup>+</sup>や<sup>56</sup>ArO<sup>+</sup>などの多数の分子イオン(妨害イオン)が発生し、半導体プロセスでの不純物元素(表2参照)、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>や<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>などとスペクトル干渉を起こす<sup>3),4)</sup>。このため、これらの元素は直接高感度分析することができない。そこでもし、Arガスに代わってN<sub>2</sub>ガスを用いることができれば、窒素原子Nの質量数(14)はAr(40)よりも小さいことから、分子イオンが発生してもその質量数は50以下となり、前記金属イオンなどとのスペクトル干渉は大幅に低減できることになる。

しかし、ICPではN<sub>2</sub>ガスを用いると大きな高周波電力が必要になり、Arガスに比べ効率よくドーナツ状のプラズマを大

表1 ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)における妨害イオン K, Ca, Mn, Feなどの重要な元素がArの分子イオンと重なる。

質量数	妨害イオン	分析元素のイオン
39	<sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>39</sup> K(93.08%)
40	<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>40</sup> Ca <sup>+</sup> (96.97)
45	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>45</sup> Sc <sup>+</sup> (100)
51	<sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>51</sup> V <sup>+</sup> (99.76)
52	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup> (83.76)
55	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup> <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ,	<sup>55</sup> Mn <sup>+</sup> (100)
56	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> NH <sup>+</sup> <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> OH <sup>+</sup> ,	<sup>56</sup> Fe(91.66)
58	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>58</sup> Ni <sup>+</sup> (67.77)
59	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>59</sup> Co <sup>+</sup> (100)
74	<sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	<sup>74</sup> Ge <sup>+</sup> (36.56)
75	<sup>36</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>75</sup> As <sup>+</sup> (100)
79	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>79</sup> Br <sup>+</sup> (50.54)
80	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>80</sup> Se <sup>+</sup> (49.82)

表2 不純物元素とデバイスに与える影響 さらに、アルカリ土類としてMg, 金属元素としてCo, Cr, Alなどが含まれる。

不純物元素	素子への影響
アルカリ金属(Na, K, Ca)	酸化膜の耐圧不良
重金属(Fe, Cu, Ni, Zn, Mn)	pn接合リーク
Ⅲ族元素(B, Al)	p反転不良
V族元素(P, As, Se)	n反転不良
放射性元素(U, Th)	ソフトエラー

\* 日立製作所 計測器事業部 \*\* 東洋大学工学部 工学博士

気圧で安定に生成することができない<sup>5)</sup>。

このため、マイクロ波(2.45 GHz)電力でN<sub>2</sub>ガスを用いたMIP-MS(マイクロ波プラズマ質量分析装置)の研究開発がJ. Carusoらによって進められている<sup>3)</sup>。Carusoらの用いたMIP

はマイクロ波電力が350 Wと低かったため、溶液試料分析の検出限界は数十ピコグラム毎ミリリットルとICP-MSに比べて幾分低いにとどまった<sup>6)</sup>。

このたび日立製作所では、世界で初めてマイクロ波電力を1 kW以上供給できるとともに、ドーナツ状のプラズマ形状を持つ安定なN<sub>2</sub> MIP(N<sub>2</sub>ガスのプラズマ)を製品化した<sup>5)</sup>。そしてさらに、このMIPをイオン源とした超高感度(pg/ml)で多元素同時分析のできるMIP-MSを製品化した<sup>5)~7)</sup>。本稿ではこの装置の概要と応用データの一例について述べる。

## 2 P-7000形MIP-MS元素分析装置

### 2.1 装置の原理と構成

装置の最大の特長はpg/mlレベルの超高感度分析機能にある。装置全体の外観を図1に、機能を図2に示す。水溶液の分析試料は、ネブライザで霧状にされてマイクロ波キャビティに送られる。

プラズマ温度約6,600 KのMIPに導入された霧状の試料は瞬時に蒸発し、溶質の元素がイオン化される。水平方向に伸びた、窒素の発光のため薄い赤色を帯びたMIPを図3に示す。MIPでイオン化された元素イオンは銅のサンプリングコーン

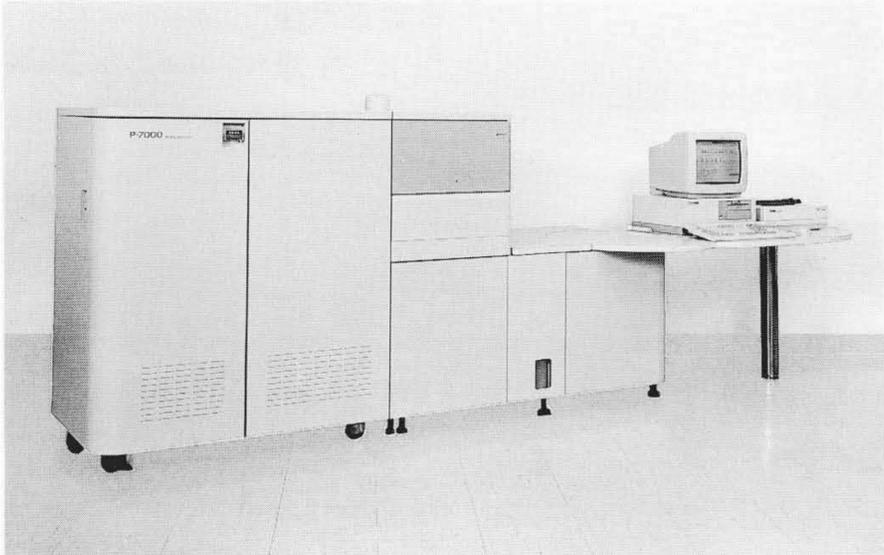
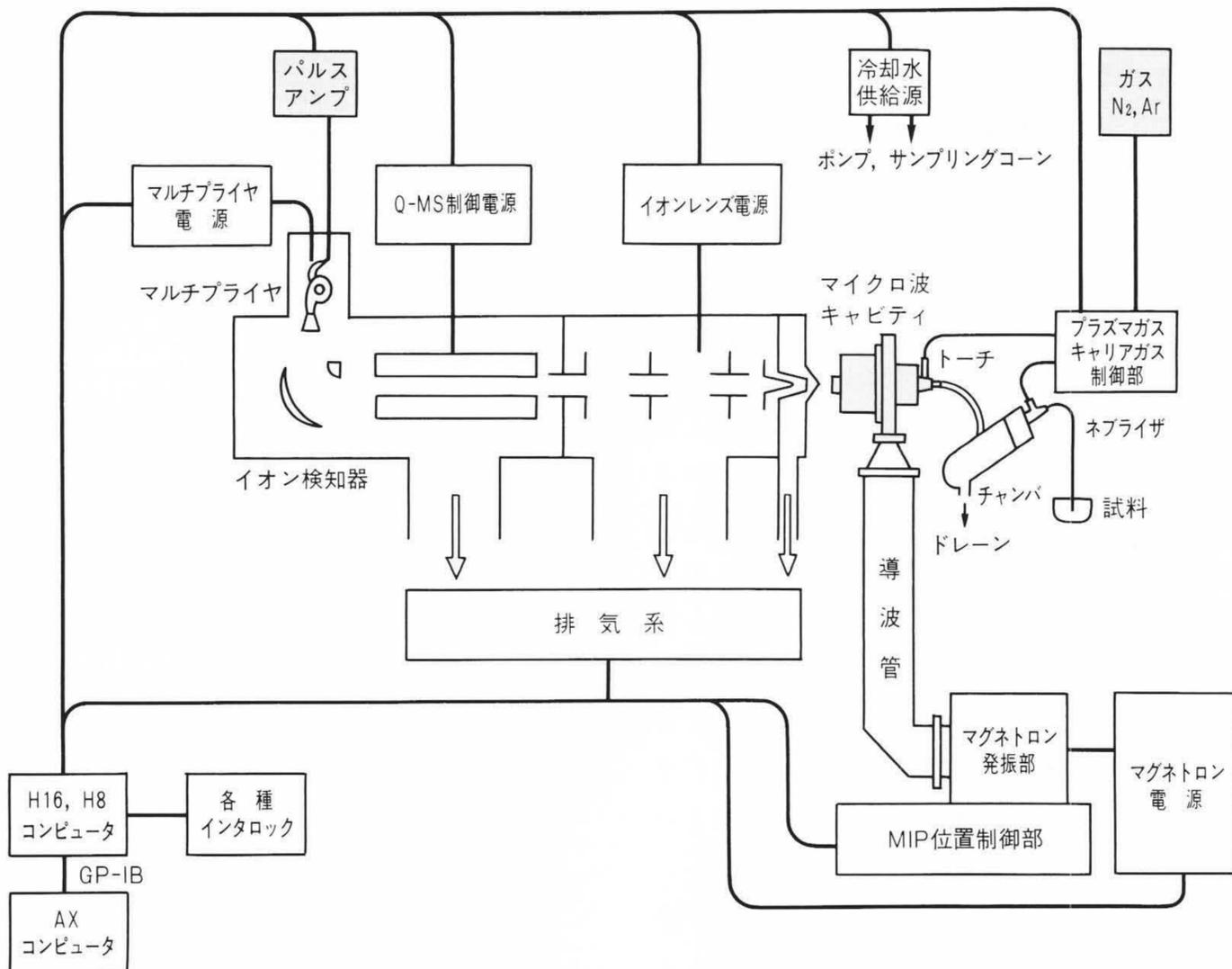


図1 P-7000形MIP-MS(マイクロ波プラズマ質量分析装置)の外観  
右側は操作用のマイクロコンピュータである。中央は分析試料を導入する試料室で、左側にQ-MS(四重極質量分析計)が内蔵されている。



注：略語説明 Q-MS(四重極質量分析計), H16, H8コンピュータ(制御用コンピュータ), AXコンピュータ(パーソナルコンピュータ), MIP(マイクロ波誘導プラズマ)

図2 P-7000形MIP-MSの機能図 真空系の立上げ, MIPの点火などの一連のシーケンスは, すべて内蔵のコンピュータを用いて自動化されている。

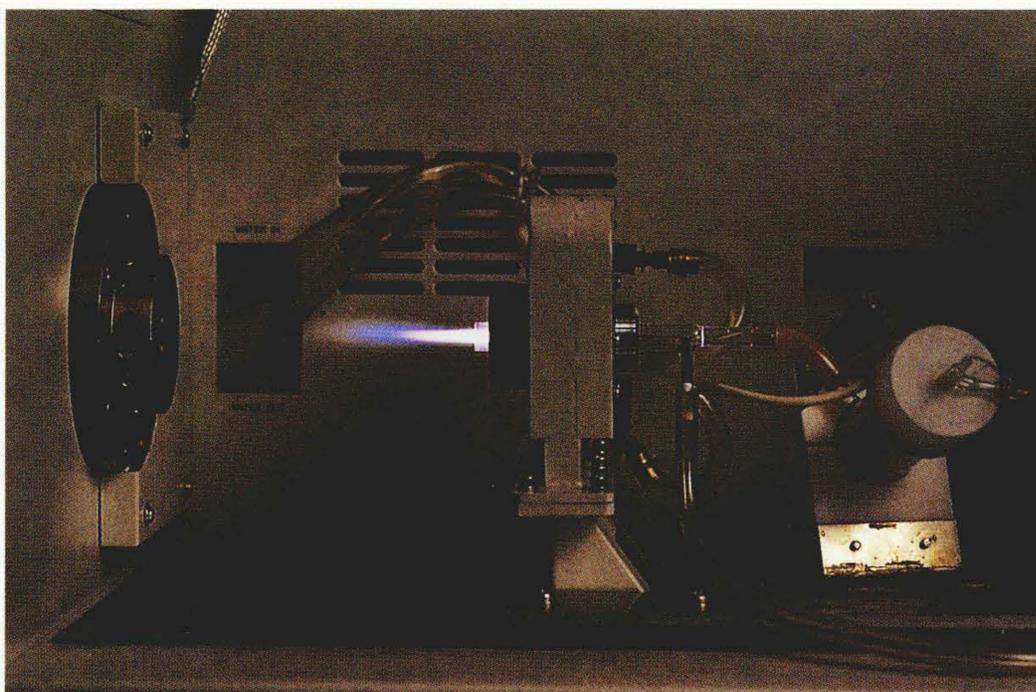


図3 MIPの外観 1 kWの高周波電力を供給している。

のオリフィスから真空系に取り込まれ、イオンレンズ系によって収束されQ-MS(四重極質量分析計)に入る。Q-MSで希望する質量数(原子の質量/電荷量:  $m/Z$ )のイオンが選択的にこれを通過しイオン検知器に入射する。イオン検知器に入射したイオン信号は、増幅され電気パルス信号としてパルスアンプに入る。パルスアンプで整形されたイオンのパルス信号は積算された後、パーソナルコンピュータに送られ各種の演算結果、分析試料中の元素の濃度値が出力表示される。P-7000形MIP-MS元素分析装置の総合性能を表3に示す。

分析対象は水溶液試料である。有機溶媒試料は数多くの炭素および炭素を含むイオンのバックグラウンドが生成され、Cr, Fe, Coなどの主要な分析元素とオーバラップするため直接分析が困難である。プラズマガスおよびネブライザガスとして $N_2$ ガス(流量13 l/min)を用いる。プラズマ点火は、電離の容易なArで点火した後、自動的に $N_2$ に移行する。

プラズマの点火およびインピーダンスマッチング、測定終了後のプラズマの消火など一連のシーケンスはすべて内蔵するマイクロコンピュータ(以下、マイコンと略す。)によって自動的に実行される。

## 2.2 装置の操作

### (1) 真空系の立ち上げ

操作部のキーを押すだけで簡単に真空系を立ち上げることができる。3段差動排気の各部の真空度は真空ゲージによって常時監視されており、各部のバルブの開閉などの一連のシーケンスが自動制御されている。分析者はマイコンとの対話を通して、装置が測定開始できる状態にあることを知ることができる。

### (2) 分析条件の設定

定性分析、定量分析(検量線法、標準添加法および内標準法)の条件設定は、分析メソッドメニューを呼び出して設定す

表3 P-7000形MIP-MSの総合性能 多元素の同時定量分析が可能である。記憶した検量線を用いて自動的に元素別の濃度を表示する。

No.	項目	性能
1	分析対象	水溶液試料
2	イオン化方式	マイクロ波プラズマ放電
3	イオンレンズ調整	自動設定
4	質量範囲	$m/Z: 0 \sim 250 \text{ amu}$
5	分解能	$m/\Delta m = 2m$ (ただし、50%高さで)
6	感度	ppt(ただし、一部元素を除く。)
7	走査速度	最高0.1 s/全域走査時
8	分析部真空度	$7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ { $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ }
9	排気系	全自動・3段差動排気
10	データ処理	CPUによる測定条件と測定データの一括管理
11	分析モード	(a) 定性分析(半定量分析) (b) 定量分析: 検量線法, 標準添加法, 内標準法

る。一度作成したメソッドは登録(記憶)され、使用したいときにいつでも簡単に呼び出すことができるので、新たに条件設定する手間が省ける。分析データの取り込みから分析結果のレポートまで、キー操作で自動的に実行される。

## 3 応用例

### 3.1 妨害スペクトルの少ない $N_2$ ガスのMIP

従来技術のArガスを用いるICP-MSのバックグラウンドを図4に示す<sup>4)</sup>。K, Ca, Cr, Mn, Feなどの質量数( $m/Z$ )の位置にArの分子イオンの妨害スペクトルが見られる。Arよりも質量数の小さい $N_2$ ガスを用いるMIP-MSのバックグラウンドを図5に示す。Arの場合に比べてはるかに妨害スペクトルが少なく、K, Ca, Cr, Mnの高感度定量分析が可能である。質

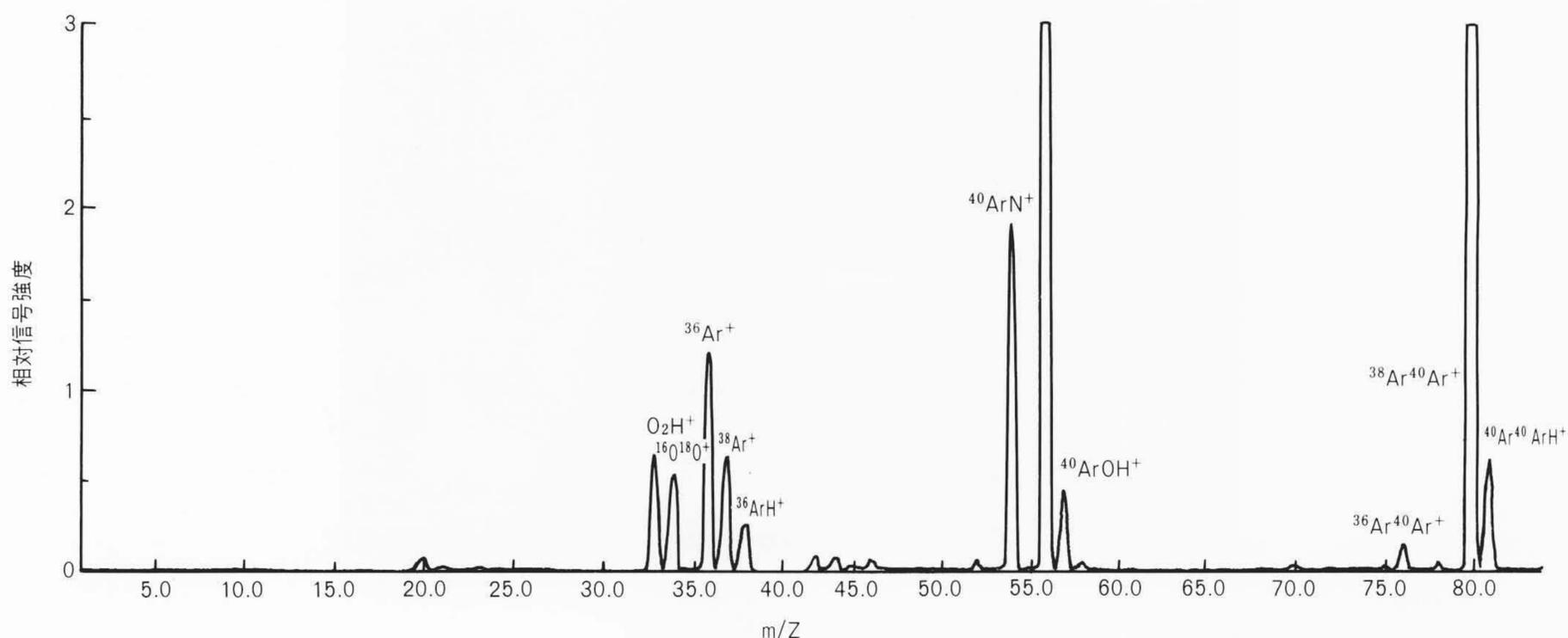


図4 従来法のICP-MSのバックグラウンドスペクトル 試料は純水である。信号強度の高い分子イオンを含む質量数範囲12~19, 28~32, 39~42をスキップスキャンした。Arとその分子イオンが多く見られる<sup>4)</sup>。

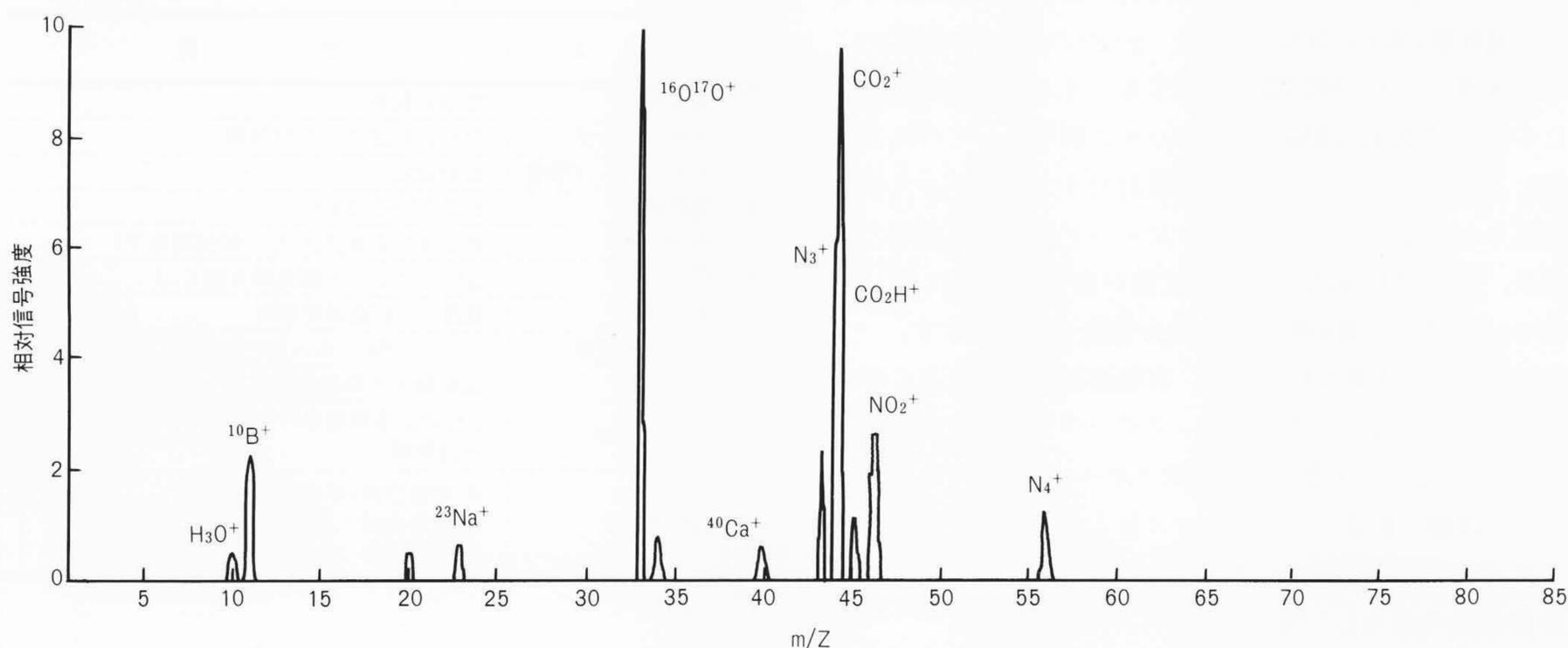


図5 MIP-MSのバックグラウンドスペクトル イオン検出器の保護のため、信号強度の高い分子イオン $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $^{28}\text{N}_2^+$ ,  $^{30}\text{NO}^+$ ,  $^{32}\text{O}_2^+$ などを含む質量数範囲12~19, 28~32をスキップスキャンした。

量数56の $\text{Fe}^+$ の位置に弱いバックグラウンドスペクトルが認められる。これはHorlick<sup>4)</sup>が指摘しているように、Nのクラスターイオン $^{56}\text{N}_4^+$ と見られる。 $^{56}\text{Fe}^+$ イオンも含まれる。

### 3.2 定量分析の容易な高分解能スペクトル

シリコンウェーハの汚染分析評価の対象とされる、Co, Cr, Cu, Feなどが位置する質量数50~75のMIPマスマスペクトルを図6に示す。各スペクトルが完全に分離されており、かつ妨害スペクトルがほとんどないので高精度の定量分析が可能である。

### 3.3 高い測定精度

質量数200から240までの高質量数域の重い元素、Pb, Th,

Uのスペクトルを図7に示す。 $^{238}\text{U}^+$ は弱い $\alpha$ 線を放射するためメモリエラーの要因となる重要な元素である。Pbは同位体比(%)が $^{204}\text{Pb}$ (1.42),  $^{206}\text{Pb}$ (24.14),  $^{207}\text{Pb}$ (22.08),  $^{208}\text{Pb}$ (52.35)の四つの同位体から構成されている。同図の測定スペクトルから4本のスペクトルの信号強度比が正しく測定されていることがわかる。

### 3.4 低濃度でも直線性のよい検量線

ppt( $10^{-12}$  g/ml)レベルの極低濃度域での検量線の測定例を示す。希土類元素Y(イットリウム)の測定例を図8に示す。10 pptの極低濃度域でも直線性のよい検量線が得られる。Yは地殻存在度が低く(33 ppm)、環境からの汚染の低い元素として、

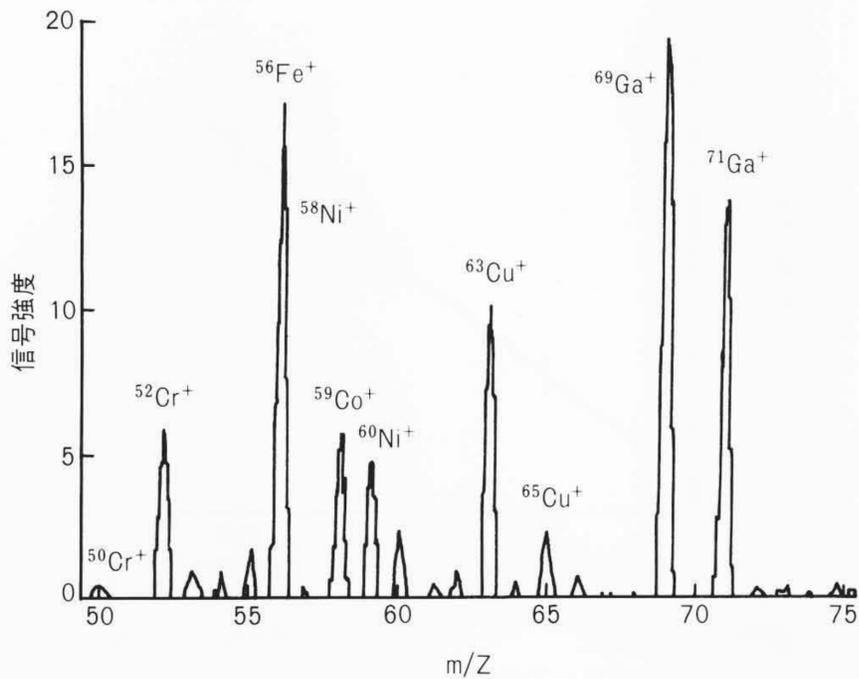


図6 MIP-MSにおける低質量数域でのスペクトル 妨害イオンが少なく、高精度の定量分析が可能である。元素の濃度はCr 5 ppb, Fe 3 ppb, Co 4 ppb, Ni 10 ppb, Cu 4 ppb, Ga 15 ppbである。

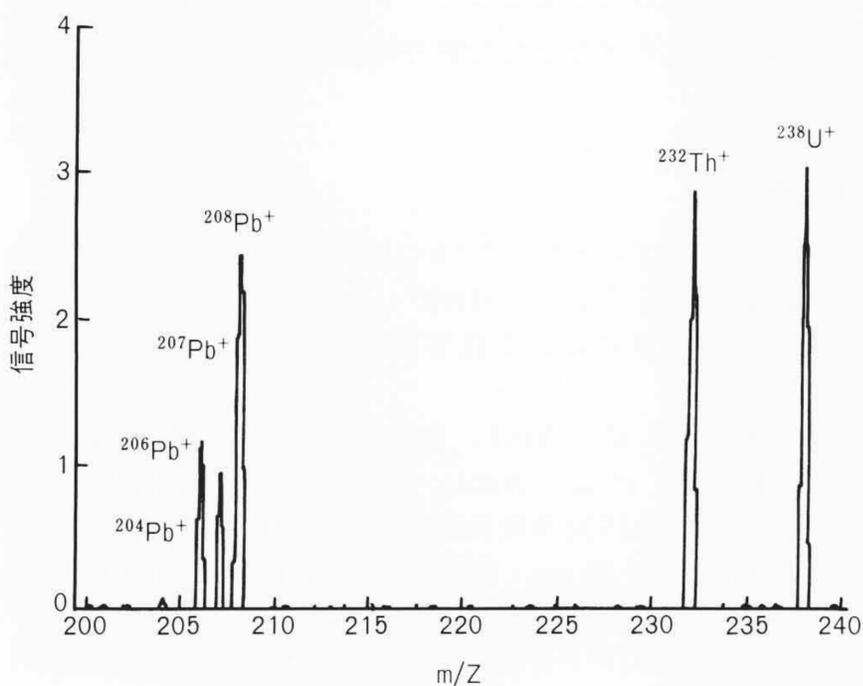


図7 MIP-MSにおける高質量数域でのPb, ThおよびUのスペクトル 濃度は各20 ppbである。質量数(m/Z)200以上で妨害スペクトルがないため、元素の同定はきめわて容易である。

装置の検出限界の評価によく用いられる。

ブランク溶液の繰り返し測定値の標準偏差の3倍の値に相当する $^{89}\text{Y}^+$ の濃度を検出限界とすると、その値は0.5 pptとなる。

次にシリコンウェーハの汚染の分析評価の対象となる元素の一つであるCrの検量線を図9に示す。濃度値がゼロpptに対応する原点の位置の信号強度がやや浮いているのは、試料容器を含めた測定環境からの汚染と推定される。25 ppt以下の濃度域でも検量線が直線的に伸びていることから、濃度pptのレンジの定量が可能であることがわかる。従来技術のICP-MSで

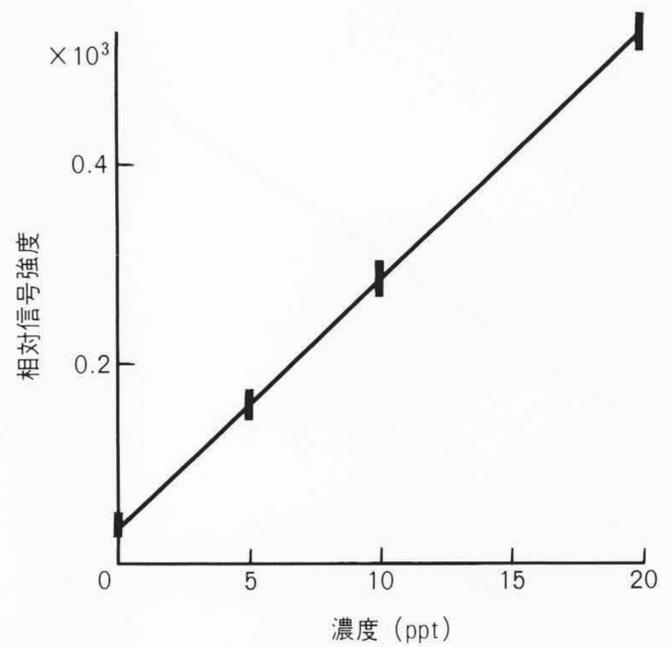


図8 イットリウム $^{89}\text{Y}^+$ の検量線 各標準試料は、電子工業用の硝酸を0.1%添加して濃度を安定化させた。

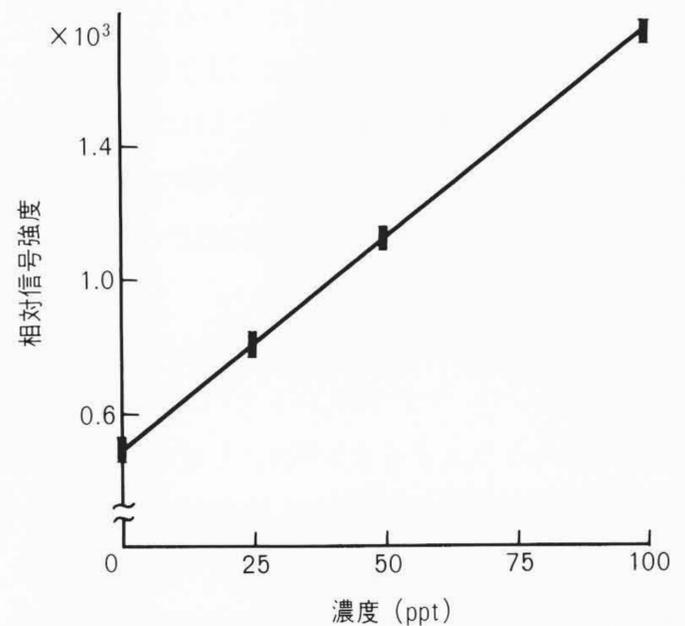


図9 クロム $^{52}\text{Cr}^+$ の検量線 25 ppt以下の低濃度領域でも、直線性のある検量線が得られる。

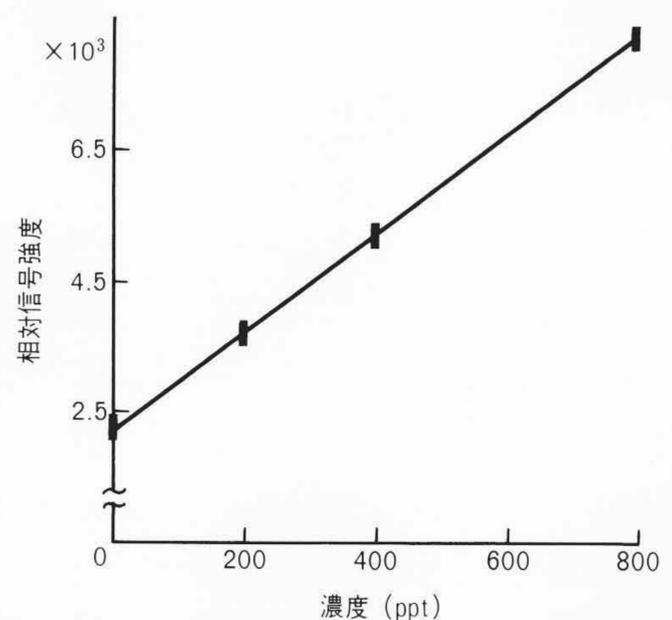


図10 カリウム $^{39}\text{K}^+$ の検量線 質量数39の位置に妨害スペクトルは認められないので、検量線の原点の浮き上がりは環境中のK汚染と推定される。

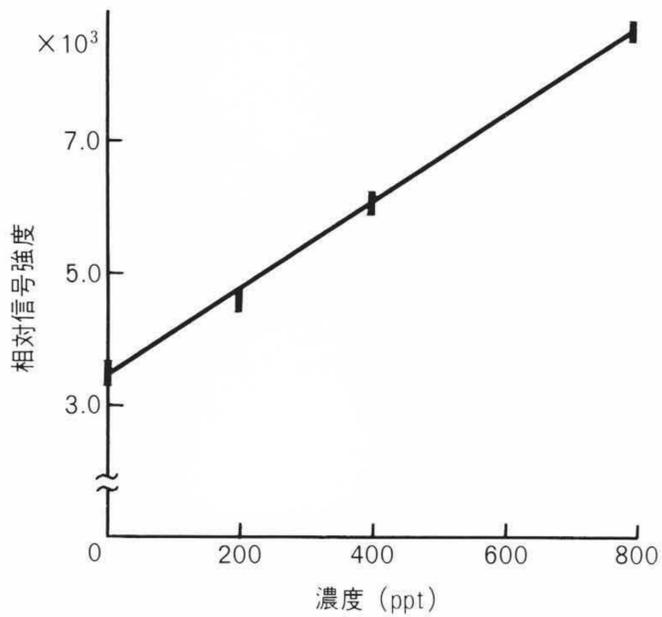


図11 カルシウム<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>の検量線 検量線の原点の浮き上がりは、環境からの汚染とN<sub>2</sub>ガスの不純物としての<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>が考えられる。

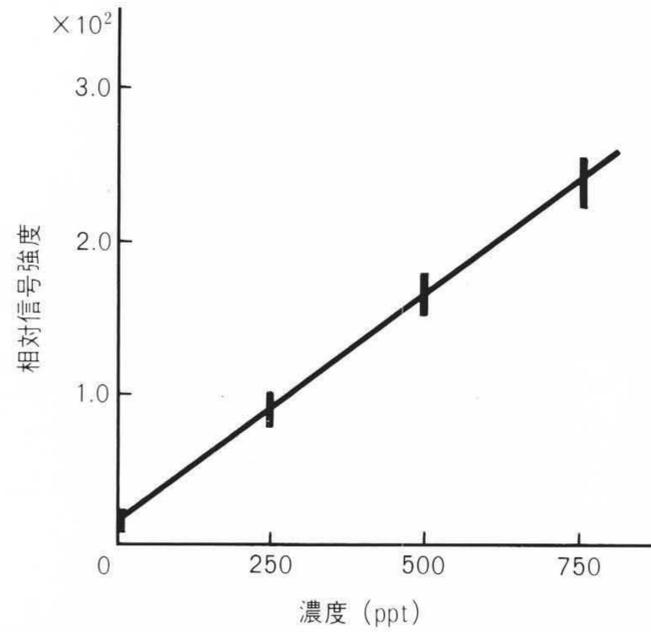


図12 鉄<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>の検量線 <sup>56</sup>N<sub>4</sub><sup>+</sup>の弱いバックグラウンドスペクトルがあるが、この強度を減算して検量線を作成した。

のCrの定量下限は100 ppt<sup>8)</sup>と報告されているが、N<sub>2</sub>ガスを用いるMIP-MSの定量下限は一桁(けた)以上低い。カリウム<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、カルシウム<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>の検量線を図10、11に示す。ICP-MSでは、Arの強い妨害スペクトル<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>の影響のため、いずれも測定できない元素である。窒素を用いるMIP-MSでは、妨害スペクトルがなく容易に測定できる。

鉄<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>の検量線を図12に示す。先の図5に示すように、質量数56の位置に弱いバックグラウンドスペクトルが認められる。これは窒素Nのクラスタイオン<sup>56</sup>N<sub>4</sub><sup>+</sup>と言われる<sup>3)</sup>。高周波出力、プラズマガス流量のプラズマ生成条件を一定にすれば、<sup>56</sup>N<sub>4</sub><sup>+</sup>の強度は一定となるので、この値をバックグラウンドとして減算することにより、図12の検量線を作成した。

#### 4 おわりに

半導体プロセスでのシリコンウェーハの汚染元素の分析評

価方法の技術課題と、これに対応すべく開発したN<sub>2</sub>ガスを用いるMIP-MS元素分析装置の分析性能を中心に述べた。今後、超高感度の元素分析装置として、半導体分野をはじめ関連する化学薬品、生化学などの分野で幅広く適用することができる。

#### 参考文献

- 1) 齊木：ULSIプロセスにおけるコンタミネーション計測評価技術，応用物理，59，1038(1990)
- 2) 石割：半導体における化学計測，Semico.，World，117(1990)
- 3) W. Shen, et al.：Appl., Spectrosc., 44, 1003(1990)
- 4) S. H. Tan, et al.：Appl., Spectrosc., 40, 445(1986)
- 5) 岡本，外：第51回応用物理講演会，29aMA10(1990)
- 6) Y. Okamoto：Trans・IEE of Japan，110-A，759(1990)
- 7) Y. Okamoto：Analytical Sciences，7，283(1991)
- 8) 森田，外：第52回分析化学討論会，2C11(1991)